



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 199 51 804 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 51 804.1  
㉔ Anmeldetag: 28. 10. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 3. 5. 2001

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 F 5/02**  
C 07 F 5/06  
C 07 F 9/50  
C 07 F 9/66  
C 07 F 11/00  
C 07 F 9/6509  
C 07 F 9/6512  
H 01 M 10/40  
H 01 M 6/16  
H 01 G 9/022

**DE 199 51 804 A 1**

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Schmidt,  
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Oesten,  
Rüdiger, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Kühner,  
Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Franz,  
Klaus-Dieter, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Vaughan,  
Julian, Dr., 64285 Darmstadt, DE; Wiederhold,  
Holger, 63225 Langen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Komplexsalze zur Anwendung in elektrochemischen Zellen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Komplexsalzen und deren Anwendung in elektrochemi-  
schen Zellen.

**DE 199 51 804 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Komplexsalzen und deren Anwendung in elektrochemischen Zellen.

- 5 Lithiumionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb. Wiederaufladbare Lithiumbatterien werden seit den frühen neunziger Jahren kommerziell angeboten.

- Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwäßrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise  $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)_2\text{O}_2$  oder andere Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder anderen Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

- 15 Mit  $\text{LiPF}_6$  wird derzeit in vielen Lithiumionen-Batterien eine stark hydrolyseempfindliche und thermisch instabile Substanz als Leitsalz verwendet. Im Kontakt mit der Feuchtigkeit der Luft und/oder Restwasser der Lösungsmittel entsteht sofort Flußsäure HF. Neben den toxischen Eigenschaften wirkt HF negativ auf das Zyklenverhalten und somit auf die Performance der Lithiumbatterie, da Metalle aus den Elektroden herausgelöst werden können.

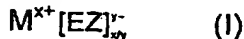
- In US 4505997 werden Lithiumimide und in US 5273840 Lithiummethanide beschrieben. Beide Salze besitzen eine hohe anodische Stabilität und bilden in organischen Carbonaten Lösungen mit hoher Leitfähigkeit. Aluminium, der kathodische Stromableiter in Lithiumionen Batterien, wird zumindest von Lithiumimid in nicht ausreichendem Maße passiviert. Lithiummethanid hingegen läßt sich nur mit sehr großem Aufwand herstellen und reinigen. Zudem hängen die elektrochemischen Eigenschaften wie Oxidationsstabilität und Passivierung von Aluminium sehr stark von der Reinheit des Methanids ab.

- 25 In WO 98/07729 wird daher eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithium-Boratkomplexe, beschrieben. In Zyklisierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen. In Kombination mit anderen Salzen weisen diese Komplexe einen synergistischen Stabilisierungseffekt gegenüber einer Oxidation auf.

- Mit Lithiumbis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato(2-)(O,O')borat(1-)] wird ein Leitsalz beschrieben, das aufgrund seiner Eigenschaften als vielversprechendes Leitsalz zum Einsatz in Lithiumionen-Batterien zu bewerten ist. Problematisch ist jedoch die kostenintensive und komplizierte Synthese der Vorstufen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Materialien zur Verfügung zu stellen, die kathodische Stromableiter passivieren und stabil gegen Oxidationsvorgänge sind, sowie ein einfaches Herstellverfahren für diese Materialien.

- 35 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Komplexsalze der allgemeinen Formel

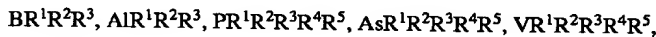


worin bedeuten:

- 40 x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

$\text{M}^{x+}$  ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe



- 45  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Halogens (F, Cl, Br),

- eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann, 50 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann,

- eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, 55 haben können und

$\text{ZOR}^6$ ,  $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,  $\text{CR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^6$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)$ ,  $\text{OCOR}^6$ , wobei

$\text{R}^6$  bis  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  haben.

- 60 Diese Komplexsalze sind besonders als Leitsalze in Elektrolyten für elektrochemische Zellen geeignet.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze Übergangsmetallkathoden und Stromableiter passivieren können. Besonders die häufig verwendeten Aluminiumstromableiter können durch die Passivierung vor dem üblicherweise auftretenden Lochfraß geschützt werden.

- Es wurde gefunden, daß die Komplexsalze der Formel (I) gute elektrochemische Eigenschaften aufweisen. So konnte 65 z. B. eine gute Oxidationsstabilität nachgewiesen werden.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze eine stark verbesserte Ionenleitfähigkeit gegenüber den herkömmlichen Leitsalzen aufweisen.

Es können die Komplexsalze der Formel (I) und deren Mischungen als Leitsalze in Elektrolyten für elektrochemische

Zellen verwendet werden. Ebenso können sie in Anteilen zwischen 1 und 99% in Kombination mit anderen Leitsalzen verwendet werden.

Besonders geeignet sind Komplexsalze gemäß Formel (I) mit  $M^{*+} = Li^+$  oder Tetraalkylammonium und  $E = BR^1_a R^2_b F_c$  und  $PR^1_d R^2_e R^3_f R^4_g F_h$  mit  $a$  bis  $h = 0, 1, 2, 3, 4$  oder  $5$ , mit  $a+b+c = 3$  und  $d+e+f+g+h = 5$ .

Die erfindungsgemäßen Komplexsalze sind damit besonders als Leitsalze für Lithiumionen-Batterien und Superkondensatoren geeignet. 5

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Eingesetzt werden Lewis-Säure-Solvenz-Addukte, vorzugsweise aus der Gruppe  $BR^1 R^2 R^3$ ,  $AlR^1 R^2 R^3$ ,  $PR^1 R^2 R^3 R^4 R^5$ ,  $AsR^1 R^2 R^3 R^4 R^5$ ,  $VR^1 R^2 R^3 R^4 R^5$ , 10

worin

$R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung 10

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen aromatischen Ring aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann 15

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann.

Diese Addukte werden in geeigneten Batterie-Lösungsmitteln, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran und deren Mischungen, gelöst. 20

Durch Zugabe der Metallsalze, wobei das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe

$OR^6$ ,  $NR^6 R^7$  oder  $CR^6 R^7 R^8$  25

$OSO_2 R^6$ ,  $N(SO_2 R^6)(SO_2 R^7)$ ,  $C(SO_2 R^6)(SO_2 R^7)(SO_2 R^8)$  oder  $OCOR^6$ , wobei

$R^6$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung 30

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $R^1$  bis  $R^5$  haben, werden Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (I) dargestellt. 30

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit  $M^{*+} = Li^+$  oder Tetraalkylammonium und  $E = BR^1_a R^2_b F_c$  und  $PR^1_d R^2_e R^3_f R^4_g F_h$ , mit  $a$  bis  $h = 0, 1, 2, 3, 4$  oder  $5$ , mit  $a+b+c = 3$  und  $d+e+f+g+h = 5$  durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat hergestellt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken. 35

#### Beispiele

#### Beispiel 1

#### Darstellung des Komplexsalzes $Li[BF_3 \cdot N(SO_2 CF_3)_2]$

Diethylcarbonat wird bei Raumtemperatur 20 min mit Bortrifluorid begast. Hierbei wird die Reaktionstemperatur durch äußere Kühlung bei  $40^\circ C$  gehalten. Beim Abkühlen fällt ein farbloses, kristallines  $BF_3 \cdot$  Diethylcarbonat aus. Der Feststoff wird unter Schutzgas abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. 45

In einem Reaktionsgefäß aus PTFE wird eine Mischung aus 29,7 g Ethylencarbonat und 26,22 g Diethylcarbonat vorgelegt. Unter Kühlung werden 5,5 g (0,03 mol)  $BF_3 \cdot$  Diethylcarbonat und 8,5 g (0,03 mol) Lithiumimid  $Li[N(SO_2 CF_3)_2]$  zugegeben. Die erhaltene Lösung wird direkt als Batterieelektrolyt mit  $Li[BF_3 N(SO_2 CF_3)]$  als Leitsalz verwendet.

Konzentration des Leitsalzes: 0,5 mol/kg<sub>LM</sub>

$^{19}F$ -NMR (282 MHz,  $CD_3 CN$ )

ppm: -151 s (3 F), 3 B-F, -80 s (6 F), 2  $SO_2 C-F_3$  50

#### Beispiel 2

#### Darstellung des Komplexsalzes $Li[BF_3 \cdot SO_3 CF_3]$

Diethylcarbonat wird bei Raumtemperatur 20 min mit Bortrifluorid begast. Hierbei wird die Reaktionstemperatur durch äußere Kühlung bei  $40^\circ C$  gehalten. Beim Abkühlen fällt ein farbloses, kristallines  $BF_3 \cdot$  Diethylcarbonat aus. Der Feststoff wird unter Schutzgas abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. 60

In einem Reaktionsgefäß aus PTFE wird eine Mischung aus 31,50 g Ethylencarbonat und 27,82 g Diethylcarbonat vorgelegt. Unter Kühlung werden 8,80 g (0,03 mol)  $BF_3 \cdot$  Diethylcarbonat und 4,80 g (0,03 mol) Lithiumtriflat  $Li[SO_3 CF_3]$  zugegeben. Die erhaltene Lösung wird direkt als Batterieelektrolyt mit  $Li[BF_3 \cdot SO_3 CF_3]$  als Leitsalz verwendet.

Konzentration des Leitsalzes: 0,5 mol/kg<sub>LM</sub>

$^{19}F$ -NMR (282 MHz,  $CD_3 CN$ )

ppm: -149 s (3 F), 3 B-F -79 s (6 F), 1  $SO_2 C-F_3$  65

# DE 199 51 804 A 1

## Beispiel 3

### Elektrochemische Stabilität der Elektrolyten

5 In einer Meßzelle mit Platinelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils mehrere Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s auf 6 V gegen Li/Li<sup>+</sup> erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Als Elektrolyte werden die in den Beispielen 1 und 2 angegebenen Lösungen verwendet.

10 Es zeigt sich der in Abb. 1 und 2 angegebene charakteristische Verlauf. Die Elektrolyte sind somit für einen Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

## Beispiel 4

### Ionenleitfähigkeit der Elektrolyten

15 Die Ionenleitfähigkeit der Leitsalze wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus EC/DEC (1 : 1) mit einer Konzentration von 0,5 mol/kg bei einer Temperatur von 25°C gemessen.

20 Leitsalz	Leitfähigkeit [mS/cm]
Li[BF <sub>3</sub> · N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4,8
25 Li[N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4,5
Li[BF <sub>3</sub> · SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ]	3,7
30 Li[SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ]	1,9

35 Die teilweise deutlich verbesserten Leitfähigkeiten der Komplexsalze gegenüber den Vergleichsverbindungen zeichnen sie als gute Leitsalze für elektrochemische Zellen aus.

## Beispiel 5

### Passivierung von Aluminium

40 In einer Meßzelle mit Aluminiumelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils mehrere Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s auf 5 V gegen Li/Li<sup>+</sup> erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Als Elektrolyte wurden die in den Beispielen 1 und 2 angegebenen Lösungen verwendet.

45 Es zeigt sich der in Abb. 4 (Li[BF<sub>3</sub>N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) und Abb. 5 (Li[BF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]) angegebene charakteristische Verlauf. Der mit zunehmender Zyklenzahl fallende Strom deutet auf eine Passivierung des Aluminiums hin. Nach dem Experiment ist keine Korrosion des Aluminiums erkennbar. Die Elektrolyte sind somit für einen Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

## Vergleichsbeispiel 1

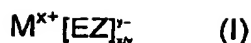
### Korrosion von Aluminium

55 In einer Meßzelle mit Aluminiumelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils mehrere Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s auf 5 V gegen Li/Li<sup>+</sup> erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Als Elektrolyt wurden Lösungen aus Lithiumimid Li[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bzw. Lithiumtriflat Li[SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] in EG/DEC 1 : 1 verwendet.

60 Beide Elektroden zeigen den gleichen, charakteristischen Strom-Spannungs-Verlauf. Der mit zunehmender Zyklenzahl ansteigende Strom deutet auf eine Korrosion des Aluminiums hin. Nach den Experimenten sind klare Korrosionsspuren (Lochfraß) erkennbar. Abb. 3 gibt exemplarisch den Verlauf im Lithiumimid Elektrolyten wieder. Die Elektrolyte sind somit für einen Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode und Aluminiumstromableiter nicht geeignet.

## Patentansprüche

### 1. Komplexsalze der allgemeinen Formel

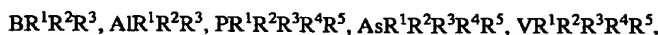


worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

$M^{x+}$  ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe



$R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann, eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

$ZOR^6$ ,  $NR^6R^7$ ,  $CR^6R^7R^8$ ,  $OSO_2R^6$ ,  $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ ,  $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ ,  $OCOR^6$ , wobei

$R^6$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $R^1$  bis  $R^5$  haben.

2. Komplexsalze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $M^{x+}$  die Bedeutung  $Li^+$  oder Tetraalkylammonium und E die Bedeutung  $BR^1_aR^2_bF_c$  und  $PR^1_dR^2_eR^3_fR^4_gF_h$  mit a bis h = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, mit  $a+b+c = 3$  und  $d+e+f+g+h = 5$  hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit  $M^{x+} = Li^+$  oder Tetraalkylammonium und  $E = BR^1_aR^2_bF_c$  und  $PR^1_dR^2_eR^3_fR^4_gF_h$ , mit a bis h = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, mit  $a+b+c = 3$  und  $d+e+f+g+h = 5$  durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat.

4. Verwendungen der Verbindungen gemäß Anspruch 1 und deren Mischungen als Leitsalz in Elektrolyten für elektrochemische Zellen.

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 in Mischungen mit anderen Leitsalzen in Elektrolyten für elektrochemische Zellen.

6. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 und deren Mischungen oder in Mischungen mit anderen Leitsalzen in Elektrolyten für Batterien und Superkondensatoren.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

Abb. 1

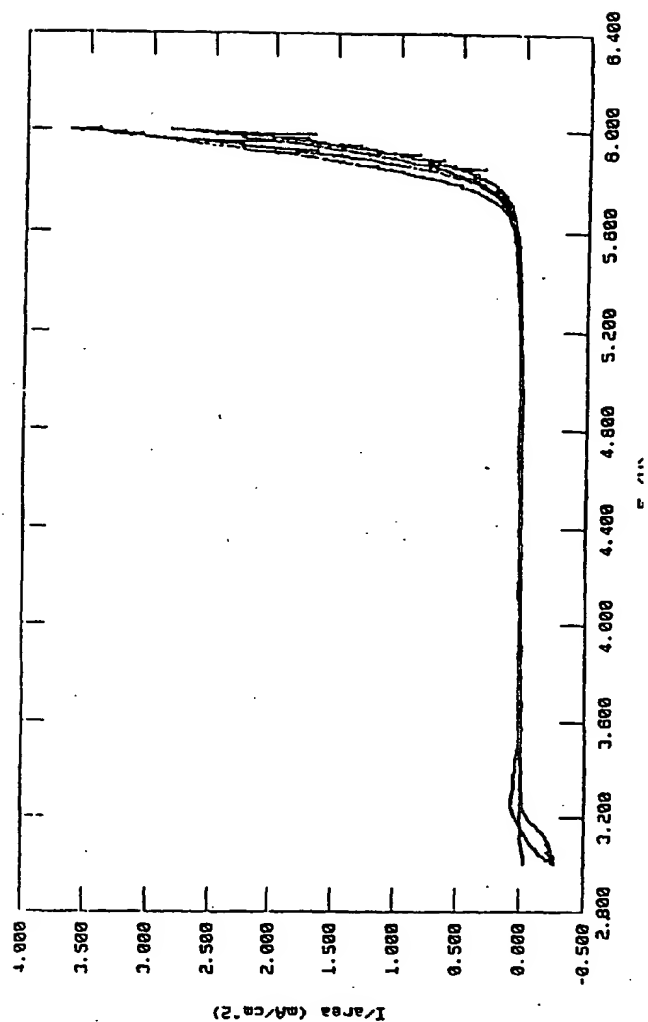


Abb. 2

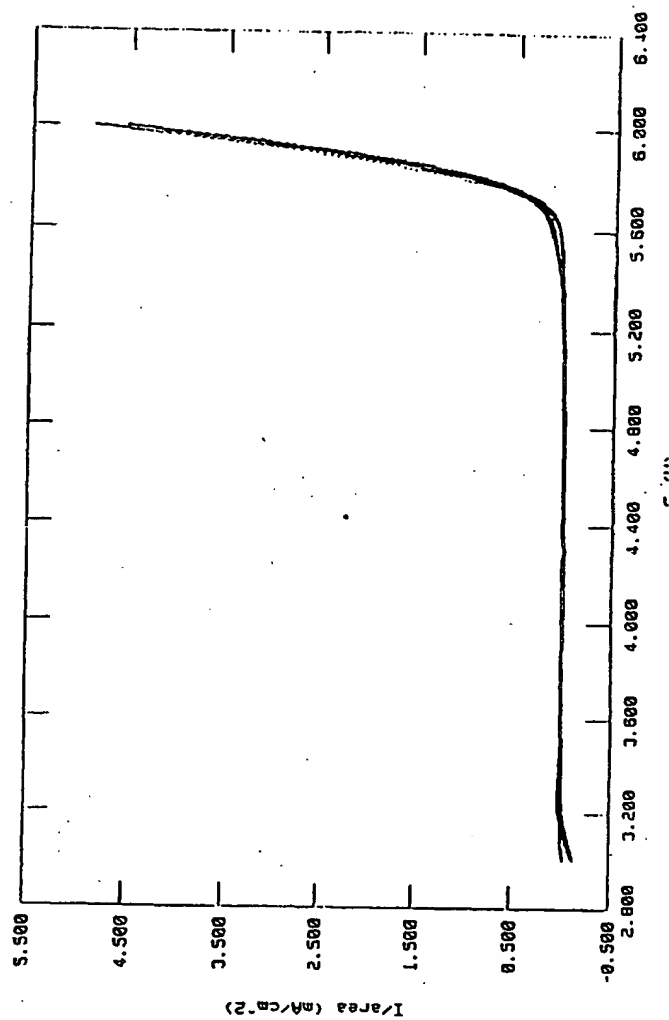


Abb. 3

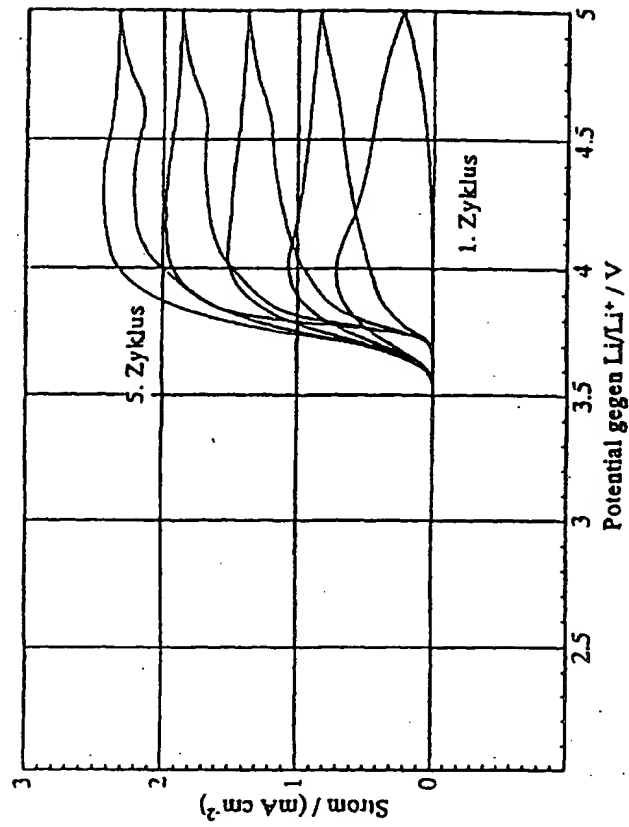




Abb. 4

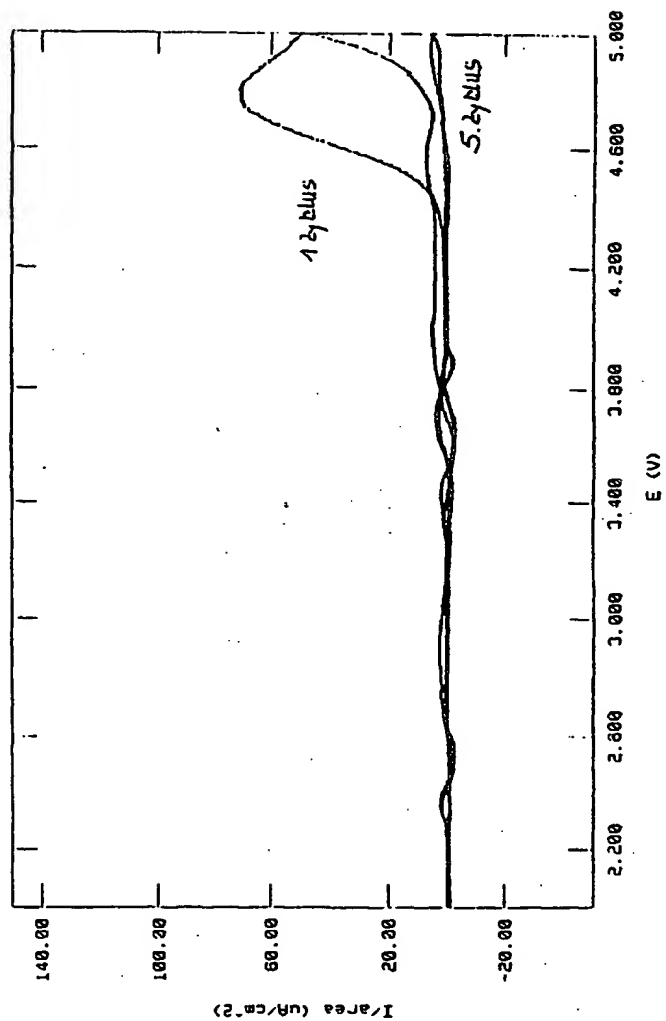


Abb. 5

